

TUBE

Patent Number: JP11210941
Publication date: 1999-08-06
Inventor(s): SAKAI NAOKO; NISHI EIICHI; TAKAKURA TERUO
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☒ JP11210941
Application Number: JP19980009039 19980120
Priority Number(s):
IPC Classification: F16L11/04 ; B29C47/20 ; C08F214/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tube to be excellent in bending resistance and heat resistance and surface smoothness.

SOLUTION: This tube is formed by extrusion-molding a fluorine copolymer containing 87-99.2 mol.% of a polymerization unit based on tetrafluoroethylene, 0.5-10 mol.% of a polymerization unit based on hexafluoropropylene, and 0.3-3 mol.% of a polymerization unit based on perfluoro (alkylvinyl ether). It is desirable that the perfluoro (alkylvinyl ether) is perfluoro (propylvinyl ether).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK 100

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-210941

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

F 1 6 L 11/04

F 1 6 L 11/04

B 2 9 C 47/20

B 2 9 C 47/20

C 0 8 F 214/26

C 0 8 F 214/26

// (C 0 8 F 214/26

214: 28

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-9039

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月20日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 酒井 直子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 西 栄一

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 高倉 輝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 チューブ

(57) 【要約】

【課題】耐屈曲性、耐熱性に優れ、かつ優れた表面平滑性を有するチューブを提供する。

【解決手段】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位を87～99.2モル%、ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位を0.5～10モル%、パーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合単位を0.3～3モル%を含む含フッ素共重合体を押出成形して得られるチューブ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエチレンに基づく重合単位を87～99.2モル%、ヘキサフルオロプロピレンに基づく重合単位を0.5～10モル%、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を0.3～3モル%を含む含フッ素共重合体を押出成形して得られるチューブ。

【請求項2】パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）がパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）である請求項1記載のチューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐屈曲性、耐熱性に優れ、かつ優れた表面平滑性を有するチューブに関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレン（以下、TFEとする）／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAとする）およびTFE／ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPとする）共重合体（以下、FEPとする）は溶融成形可能なフッ素樹脂であり、その優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などを生かしてウエハーキャリアや極めて高いクリーン度を要求される流体輸送のチューブなどの半導体製造装置の部品、容器の内面コーティング部材、電線被覆材などの種々の用途に利用されている。

【0003】耐屈曲性に関してはFEPよりもPFAが優れているため、チューブやその継ぎ手などにPFAが主に用いられている。

【0004】しかし、PFAは結晶性樹脂であるため、溶融成形後の冷却、固化においてその溶融成形体内に多数の結晶核を生じる。結晶の生長がこの核を中心に等方向に進み、その後互いに境を接して生長が止まり、球晶が生成する。

【0005】成形物の表面平滑性はこの球晶の大きさに依存することが知られている。また、球晶が大きく成長するとストレスクラッキングを生じやすいことが知られている。そして、たとえば球晶が大きく成長し、表面平滑性が劣るチューブを使用した場合、流体中の不純物がそのチューブ表面に蓄積しやすくなる。

【0006】球晶の大きさは溶融成形後の冷却速度に依存することが知られており、急冷するほど微小な球晶が生成する。しかし、成形方法によっては急冷が不可能な場合がある。たとえば、厚肉チューブの押出成形において、押し出されたチューブを外面から冷却するとパイプ内面は急冷されないためチューブ内面に大きな球晶が生成し、平滑性が劣るという問題がある。そのため、PFAの優れた耐屈曲性、耐熱性などを有し、しかも比較的遅い冷却速度でも微小な球晶を生成しやすい結晶化特性を有する重合体が求められている。

【0007】PFAの球晶を微小にする方法としては、少量の特定のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）をPFAに添加する方法（特開平7-70397）が知られているが、2種の異なる重合体を別々に製造しそれを混合するという工程の複雑さや、混練条件によってはフィッシュアイが発生するという問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐屈曲性、耐熱性に優れ、かつ優れた表面平滑性を有するチューブを提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、TFEに基づく重合単位を87～99.2モル%、HFPに基づく重合単位を0.5～10モル%、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を0.3～3モル%を含む含フッ素共重合体を押出成形して得られるチューブを提供する。

【0010】本発明における含フッ素共重合体中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位の割合は0.3～3モル%である。0.3モル%未満では耐屈曲性が低下しやすく、3モル%超では融点が下がり高温での機械的特性が低下しやすく、また含フッ素共重合体が高価になる。0.9～2.0モル%であることが特に好ましい。

【0011】本発明において、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、含フッ素共重合体の高温強度の観点から、アルキル基の炭素数が1～7であることが好ましい。特に含フッ素共重合体の耐屈曲性や製造の簡便さから炭素数が3であることが好ましい。

【0012】本発明における含フッ素共重合体中のHFPに基づく重合単位の割合は0.5～10モル%である。HFPに基づく重合単位が0.5モル%未満では表面平滑性改良が効果が小さい。10モル%超では含フッ素共重合体の融点が下がり、高温での機械特性が低下しやすい。

【0013】以上の組成の含フッ素共重合体は、優れた耐屈曲性や高温での機械的特性を維持し、かつ微小な球晶を生成する結晶化特性を有する。

【0014】チューブ成形には一般的な方法が用いられる。チューブは含フッ素共重合体を、たとえば、シリンダー温度380℃程度の単軸押出機でチューブ状に押し出し、次いで成形されたチューブを水槽に通し、チューブの外側から水冷して得られる。

【0015】成形されたチューブの大きさは特に限定されないが、医療用の内径1mm、外形1.2mmからシートライニング用の内径400mm、外形404mmのチューブに適用できる。

【0016】本発明の含フッ素共重合体からなる成形体であるチューブの内面粗度（ R_a ）は0.4μm以下であることが好ましい。

【0017】本発明において、球晶サイズ、内面粗度は以下のとおり定義される。

【0018】[球晶サイズ] 含フッ素共重合体を340℃で厚さ200μmのフィルムに圧縮成形し、続いて冷却プレス機で約5分間で室温付近まで急冷して試験フィルムを作成する。試験フィルムの表面を偏光顕微鏡で観察することにより球晶サイズを測定する。

【0019】[内面粗度] 単軸押出機を用いて、含フッ素共重合体を380℃で内径8mm、外径10mmのチューブに押出成形し、続いてチューブの外側から水冷して試験チューブを作成する。試験チューブの内面粗度を粗さ計（サーフコーダSE-30H：小坂研究所製）にて測定する。

【0020】[耐屈曲性] ASTM D2176に従い上記の試験チューブの屈曲亀裂寿命を測定した。

【0021】[引張強度] ASTM D3307に従い上記の試験チューブの引張強度を測定した。

【0022】[溶融粘度] 含フッ素共重合体をキャピログラフ（東洋製作所製）を用い、372℃で剪断速度6.08sec⁻¹における剪断応力を測定し、剪断速度に対する剪断応力の比（ポイズ）としてもとめた。

【0023】

【実施例】[実施例1] 内容積1.1リットルのステンレス製反応容器を脱気し、水440g、CF₂ClCF₂CHClF（以下、HCFC225cbという）260g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEとする）20g、TFE50g、HFP225g、メタノール4.5gを仕込んだ。温度を50℃に保持して、重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）-パーオキシサイトの1重量%HCFC225cb溶液を仕込み、反応を開始させた。反応中、系内にTFEを導入し、反応圧力を13.0kg/cm²に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込んだ。TFEの導入量が100gになった時点で反応を終了させ、白色共重合体（重合体1）104gがスラリー状態として得られた。重合体1をNMRにて分析した結果PPVEに基づく重合単位の含有量は1.0モル%、HFPに基づく重合単位の含有量は3.3モ

*ル%であり、372℃における溶融粘度が21×10⁴ポイズ、圧縮成形フィルムの平均球晶サイズは4μm、耐屈曲性は51万回、引張強度は380kg/cm²であった。重合体1から得られた押出成形チューブの内面粗度（R_a）は0.2μmであった。

【0024】[比較例1] 内容積1.1リットルのステンレス製反応容器を脱気し、水470g、HCFC225cb290g、PPVE35g、TFE80gの、メタノール19gを仕込んだ。温度を50℃に保持して、重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）-パーオキシサイトの1モル%HCFC225cb溶液を仕込み、反応を開始させた。反応中、系内にTFEを導入し、反応圧力を13.0kg/cm²に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込んだ。反応系中に100gのTFEを導入した時点で反応を終了させ白色共重合体（重合体2）114gがスラリー状態として得られた。重合体2をNMRにて分析した結果PPVEに基づく重合単位の含有量は1.3モル%であり、372℃における溶融粘度が23×10⁴ポイズ、圧縮成形フィルムの平均球晶サイズは31μm、耐屈曲性は52万回、引張強度は390kg/cm²であった。重合体2から得られた押出成形チューブの内面粗度（R_a）は0.8μmであった。

【0025】[比較例2] メタノール仕込み量を8gに変更し、PPVEを使用しない以外は実施例1と同様にして重合を行い、白色共重合体（重合体3）105gを得た。重合体3をNMRにて分析した結果HFPに基づく重合単位の含有量は3.4モル%であり、372℃における溶融粘度が20×10⁴ポイズ、圧縮成形フィルムの平均球晶サイズは5μm、耐屈曲性は7.1万回、引張強度は270kg/cm²であった。重合体3から得られた押出成形チューブの内面粗度（R_a）は0.3μmであった。

【0026】

【発明の効果】耐屈曲性、耐熱性に優れ、そのチューブの内面粗度（R_a）が0.4μm以下である優れた表面平滑性を有する含フッ素共重合体チューブが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 F 216:14)

B 29 K 27:18

B 29 L 23:00

THIS PAGE BLANK (USPTO)